Beiträge

zur weiteren Kenntnis der

2,3-Naphtolcarbonsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Richard Wilke

aus Neu-Künkendorf.

Schwedt.

Buchdruckerei von A. Volkmann.

1895.

Beiträge

zur weiteren Kenntnis der

2,3-Naphtolcarbonsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Richard Wilke

aus Neu-Künkendorf.

Schwedt.

Buchdruckerei von A. Volkmann.

1895.

Referent: Herr Prof. Dr. **Michaelis.**

Seinen teuren Eltern

in

Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0027

Das von R. Schmitt[1] zur Darstellung von Salicylsäure aus Phenolnatrium und Kohlensäure angewandte Verfahren, nach welchem die Salicylsäure durch Erhitzen der beiden Komponenten in eingeschlossenen Gefässen erhalten wurde, suchte derselbe Autor im Verein mit E. Burkhard im Jahre 1887 auch auf die Naphtalinreihe zu übertragen.

Es gelang ihm so drei Naphtolcarbonsäuren darzustellen, die sich alle drei jetzt im Handel befinden und von denen eine aus dem α-Naphtol, die beiden anderen aus dem β-Naphtol hergestellt werden. Es sind dies 1. die α-Naphtolcarbonsäure, 2. die β-Naphtolcarbonsäure vom Schmp. 157°, 3. die β-Naphtolcarbonsäure vom Schmp. 216°.

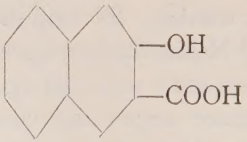
Während die beiden ersten sich ziemlich leicht erhalten liessen, zeichnete sich die letztere gerade durch die anfangs schwierige Darstellung vor diesen aus. Schon Eller[2] und Schaeffer[3] haben nach dem ursprünglichen Kolbe-Lautermann'schen Salicylsäure-Verfahren aus β-Naphtol in äusserst geringer Menge eine Oxycarbonsäure erhalten, dieselbe aber nicht näher untersucht. Schmitt und Burkhard wiederholten diese Versuche und erhielten durch Einwirkung von flüssiger Kohlensäure auf β-Naphtolnatrium aber bei einer höheren Temperatur, nämlich bei 270—280°, die zweite β-Naphtolcarbonsäure. Diese Säure ist im Vergleich zu den andern äusserst beständig, sublimiert unzersetzt und krystallisirt aus Wasser in glänzend rhombischen, gelben Blättchen. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, noch leichter in Benzol, Toluol, Chloroform, Alkohol und Aether. Mit Eisenchlorid giebt die wässrige oder alkoholische Lösung eine blaue Reaktion.

---

[1] B. XX, R. 302. — [2] B. B. I., 248. — [3] Ann. 152, 277 u. 291.

Auch W. Harmsen [1] erwähnt die Darstellung dieser Säure unter obigen Verhältnissen, charakterisiert dieselbe aber nicht.

Die erste Aufklärung über die Konstitution dieser Säure gab die Arbeit von Kostanecki aus dem Jahre 1892. Er hatte beobachtet, dass die bei 216° schmelzende Oxycarbonsäure bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid analog den beiden andern Carbonsäuren eine Xanthonkondensation eingeht. Da nun nach Bistrzycki und Kostanecki nur die Salycilsäuren zur Xanthonkondensation befähigt sind, so charakterisiert sich diese Säure als eine Salycilsäure der Naphtalinreihe und zwar kann sie, da die bei 156° schmelzende Oxycarbonsäure nach Rabe die 2,1 Oxynaphtoesäure ist, nur die durch folgendes Schema [2] ausgedrückte Konstitution haben:



Auf Veranlassung Kostanecki's hat sich dann Kernbaum [3] damit beschäftigt, die Formel noch durch andere Belege zu unterstützen. Kernbaum zeigte, dass Diazochlorid und $N_2 O_3$ auf die bei 156° schmelzende Säure unter Abspaltung von Kohlensäure reagiert; hierbei entsteht nur Phenyl-azo-β-Naphtol bezw. α-Nitroso-β-Naphtol. Die bei 216° schmelzende reagiert dagegen normal, es entsteht in ersterem Falle 1-Phenyl-azo-2,3-oxynaphtoesäure:

$$C_6 H_5\text{-}N{=}N\text{-}C_{10} H_5 < \begin{matrix} OH \\ COOH, \end{matrix}$$

---

[1] D. R. P. 22707.

[2] Zur Bezeichnung des chemischen Ortes im Napthalinkern benutze ich das folgende, zuerst von Graebe-Erlenmeyer angegebene Schema:

[3] Inauguraldissertation. Bern, 1892.

in letzterem 1-Nitroso-2,3-oxynaphtoesäure $C_{10}H_5{=}O{<}^{NOH}_{COOH}$.

Um nun zu zeigen, dass die Azogruppe sich in der Stellung 1 befindet, versuchte er die COOH-Gruppe abzuspalten, was aber ohne Zersetzung nicht gelang. Dagegen konnte er aus der Nitrosoverbindung durch weitere Einwirkung von Hydroxylamin eine Verbindung erhalten, die beim Kochen mit überschüssigem Alkali oder mit 50%iger Schwefelsäure unter Abspaltung von CO_2 das O-Naphtalindioxim $C_{10}H_6{<}^{N}_{N}{>}O$ von Goldschmid und Schmidt[1] lieferte. Da hier nun die beiden N-Atome in 1 und 2 stehen, so kann die β-Oxynaphtoesäure vom Schmp. 216° sicher nicht die COOH-Gruppe in der Stellung 1 haben, und es bleibt nur die Annahme, da jene Säure eben auch alle Reaktionen einer Salicylsäure zeigt, dass die COOH-Gruppe in 3 steht.

Später hatte dann durch die Darstellung von zwei isomeren Dioxynaphtoesäuren[2] aus β-Oxynaphtoesäure vom Schmp. 216° und von Mononitro- und Dinitrooxynaphtoesäuren[3] die Ansicht von der obigen Konstitution eine weitere Stütze gefunden. In Widerspruch mit dieser Ansicht standen nur die von Hosaeus gewonnenen Resultate; er stellte nämlich die Behauptung auf,[4] dass die bei 216° schmelzende β-Naphtolcarbonsäure die Hydroxyl- und Carboxylgruppe nicht in demselben Kern enthalte, weil bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Hemimellithsäure und nicht Phtalsäure gebildet würde. So schien also durch diese Thatsachen die oben gewonnene Ansicht von der Konstitution dieser Säure wieder in Frage gestellt, und es erschienen daher weitere Arbeiten, die diese Behauptung widerlegten.

Schmid[5] und Hirsch[6] gelangten durch das Studium

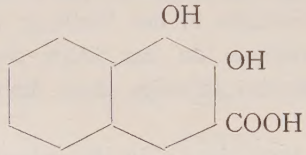
---

[1] B. B. 17, 2066. — [2] Ges. f. chem. Ind. i. Basel. Ds. 69357. — [3] Robertson, J. pr. Chemie, 1893, 48, 534. — [4] B. B. 26, 666. — [5] B. B. 26, 3065. — [6] B. B. 26, 1121.

der von jener Säure sich ableitenden Sulfosäuren zu dem Ergebnis, dass nur die Stellung 2,3 für die β-Naphtolcarbonsäure möglich sei.

Zwei weitere Beweise erbringt Möhlau. [1]

Der erstere deckt sich im Prinzip mit dem von Kostanecki. [2] Er fand, dass sowohl die aus Diazonaphtalinchlorid (α) auf β-Naphtolcarbonsäure gebildete Naphtalinazo-β-oxynaphtoesäure als auch die von Kostanecki beschriebene Nitroso-β-oxynaphtoesäure bei der Reduktion dieselbe Amidooxynaphtoesäure liefert. Letztere verwandelt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in eine Dioxynaphtoesäure um. Da die β-Säure von Schmp. 216° eine O-Säure ist, so folgt für die Dioxynaphtoesäure diese Konstitution:



Die β-Säure ist demnach 2,3-Oxynaphtoesäure.

Der zweite Beweis stützt sich darauf, dass die OH-Gruppe sich in β-Stellung befindet und OH und COOH in demselben Kern enthalten sind. Er verfuhr dabei folgendermassen: Durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak bei 260—280° entsteht unter Ersatz der OH-Gruppe durch NH_2 β-Amidonaphtoesäure, welche bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Phtalsäure giebt, indem der Kern, welcher die NH_2- und COOH-Gruppe enthält, der Oxydation unterliegt. Die Amidosäure ist diazotierbar, und durch Behandlung des Diazosulfats in kalter, absolut alkoholischer Lösung mit Cu-pulver entsteht unter N-Abspaltung und Bildung von Acetaldehyd β-Naphtoesäure, woraus folgt, dass die β-Naphtolcarbonsäure als 2,3-Oxynaphtoesäure zu betrachten ist.

Endlich hat Schoepff [3] die von Hosaeus aufgestellte Behauptung, dass bei der Oxydation der Naphtolcarbon-

---

[1] B. B. 25, 3065—3067. — [2] B. B. 26, 2897. — [3] B. B. 26, 1123.

säure mit $KMnO_4$ Hemimellithsäure entstehe, widerlegt, indem er zeigte, dass hierbei die schon bei der Oxydation von Naphtol beobachtete O-Carboxy-phenylglyoxylsäure gebildet wird, welche durch die charakteristische Reaktion mit Phenylhydrazin erkannt wurde, wobei Phenylphtalazoncarbonsäure entsteht.

Ferner zeigte er, dass die durch Einwirkung von Anilin aus der Naphtolcarbonsäure zunächst entstehende Anilidonaphtoesäure durch Kondensation in eine ringförmige Verbindung Phenonaphtacridon und dieses weiter in Phenonaphtacridin übergeführt werden kann. Die Entstehung dieser Verbindungen ist nur dann erklärlich, wenn die $NH\,C_6H_5$-, bezw. OH-Gruppe und COOH in O-Stellung zu einander sich befinden, die Naphtolcarbonsäure mithin als 2,3-Oxynaphtoesäure aufgefasst wird.

Diese aus der Naphtolcarbonsäure erhaltenen ringförmigen Verbindungen stellen die ersten ringförmigen ββ-Naphtalinverbindungen dar. Bisher waren alle Versuche zur Darstellung von ββ-Verbindungen des Naphtalins aus β-Derivaten vergeblich, da die Ringschliessung nicht, wie man erwartete, nach der benachbarten β-Stellung, sondern stets nach der α-Stellung hin erfolgte. Diese Bildung erfolgt öfter[1] mit solcher Energie, dass selbst in der α-Stellung stehende Substituenten eliminiert werden, es scheint demnach zur Bildung obiger ringförmiger Verbindungen notwendig zu sein, von einem 2,3-Derivat auszugehen.

Auf Veranlassung des Herrn Dr. Schoepff habe ich es unternommen, einige Derivate der Oxynaphtoesäure zur weiteren Kenntnis derselben herzustellen und ferner zu untersuchen, wieweit die 2,3-Oxynaphtoesäure befähigt ist, noch andere 2,3-ringförmige Verbindungen zu bilden.

[1] Lellmann u. Schmidt, B. B. 20, 3154.

Experimenteller Teil.

Das Ausgangsmaterial für die nächsten Körper bildet der Oxynaphtoesäureester, der durch Einleiten von trockener Salzsäure in die auf dem Wasserbad erwärmte absolut alkoholische Lösung der Oxynaphtoesäure [1] bis zur Sättigung erhalten wurde und bereits von Rosenberg [2] früher beschrieben ist.

Von diesem Oxynaphtoesäureester wurden folgende Derivate dargestellt.

2,3-Acetoxynaphtoesäureester.

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} O \cdot COCH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}.$$

Oxynaphtoesäureester wird in der 3—4 fachen Menge Essigsäureanhydrid über freier Flamme gelinde gekocht. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich dann dicke hellgelbgefärbte Prismen aus. Giesst man nach Wegnahme dieser Krystalle die Mutterlauge in Wasser, so erstarrt alles zu einer festen Masse, die ebenfalls noch aus der Acetylverbindung besteht und durch Umkrystallisieren aus Alkohol, Aether, Eisessig oder Benzol rein erhalten wird. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Acetylverbindung ist in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich, weniger leicht in Ligroin, unlöslich in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 82°.

Analyse:

0,1900 g Substanz gaben 0,4868 g Kohlensäure,
„ 0,0904 g Wasser.

Ber. für $C_{15}H_{14}O_4$:		Gefunden:
C_{15} = 180	69,77 %,	69,87 %,
H_{14} = 14	5,43 %,	5,28 %.
O_4 = 64	24,80 %,	
258	100,00 %.	

[1] Im Nachfolgenden ist unter der Oxynaphtoesäure stets die 2,3 oder $^{2}_{1}\,^{3}_{2}$-Oxynaphtoesäure zu verstehen, die ich daher im Text nicht näher bezeichne.

[2] B. B. 25, 3634.

Die von Herrn Dr. Fock ausgeführten Messungen der gut ausgebildeten Krystalle ergaben folgende Resultate:

Krystallform: monoklin, holoedrisch,

$a : b : c = 1{,}2638 : 1 : 0{,}8487.$

$\beta = 78^0\ 22'.$

Beobachtete Formen: $a = [100]\,\infty\breve{P}\,\infty$, $m = [110]\,\infty P$, $q = [011]\breve{P}\,\infty$, $s = [101]\,-\breve{P}\,\infty$.

Die schwach gelblich gefärbten Krystalle sind teils prismatisch nach der Vertikalaxe, teils auch dick tafelförmig nach dem ersten Pinakoid [100] und erreichen eine Länge bis 7 mm und eine Dicke bis zu 3 mm. Das dritte Pinakoid [001] und das Pinakoid zweiter Art treten nur untergeordnet auf.

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m$	$= [110] : [\bar{1}10] = 77^0\ 52'$,	— —
$a : c$	$= [110] : [001] = 78^0\ 22'$,	— —
$a : s$	$= [110] : [101] = 48^0\ 17'$,	— —
$m : c$	$= [110] : [001] = 82^0\ 58'$,	$82^0\ 43'$,
$a : q$	$= [100] : [011] = 81^0\ 13'$,	$81^0\ 5'$,
$q : q$	$= [011] : [0\bar{1}1] = 79^0\ 15'$,	$79^0\ 28'$,
$m : s$	$= [110] : [101] = 65^0\ 10'$,	$65^0\ 17'$,
$m : q$	$= [110] : [011] = 53^0\ 45'$,	$53^0\ 31'$,
$m : q$	$= [110] : [011] = 66^0\ 25'$,	$66^0\ 26'$.

Spaltbarkeit deutlich nach dem ersten Pinakoid [100]. Ebene der optischen Axen Symmetrieebene. Durch das erste Pinakoid [100] tritt eine optische Axe aus und zwar scheinbar um circa 40^0 geneigt gegen die zugehörige Normale im spitzen Winkel β. Geneigte Dispersion der Axe gering.

Durch Einwirkung von Natrium und Jodäthyl auf den Oxynaphtoesäureester gelangt man zum

2,3-Aethoxynaphtoesäureäthylester

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} O \cdot C_2H_5 \\ CO \cdot OC_2H_5. \end{matrix}$$

Die Bildung dieses Aethers erfolgte nach der Gleichung:

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} O\,Na \\ CO\,O\,C_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5J - NaJ + C_{10}H_6 < \begin{matrix} O \cdot C_2H_5 \\ CO \cdot O \cdot C_2H_5. \end{matrix}$$

Das Natrium-Salz wurde erhalten durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Oxynaphtoesäureesters mit alkoholischem Na-Alkoholat, beim Erwärmen dieser Mischung schied es sich in schönen gelben filzartigen Nadeln aus. Beim Kochen oder Umkrystallisieren aus Alkohol zerlegt es sich teilweise in das Dinatriumsalz und den Aethylester; die Analyse des Salzes ergab daher keine stimmenden Zahlen. Es wurde nun das Salz roh der Analyse unterworfen und ergab einen Na-Gehalt von 4,5% gegen 9,6% der Theorie. Daher wurde es mehrere Stunden getrocknet bis zum konstanten Gewicht, nun erhielt man 9,5% Na. Rechnet man den Verlust beim Trocknen um in Proz. Alkohol, so bekommt man 45,67% Alkohol = 7 Molecüle für das Na-Salz.

Zur Darstellung des Aethers verfuhr ich folgendermassen: Oxynaphtoesäureester wurde in absolutem Alkohol gelöst, die berechnete Menge Natrium als Na-alkoholat und dann C_2H_5J zugegeben. Der nach kurzer Zeit entstehende gelbe Niederschlag des Na-Salzes geht alsbald wieder in Lösung. Die Umsetzung erfolgt in circa 5—6 Stunden und ist beendet, sobald ein Farbenumschlag erfolgt ist. Nach dem Versetzen der alkoholischen Lösung mit Wasser und Verjagen des Alkohols erhält man den Aethylester der Aethoxynaphtoesäure in fast theoretischer Ausbeute. Um etwa vorhandenes Jodäthyl noch zu entfernen, wurde mit verdünnter Kalilauge geschüttelt. Der Ester ist leicht löslich in allen Mitteln ausser in Wasser und krystallisiert aus Alkohol und Aether in weissen gut ausgebildeten rhombischen Krystallen, die bei 60° schmolzen.

Analyse:

0,1980 g Substanz lieferten 0,5374 g Kohlensäure,
„ 0,1202 g Wasser.

Ber. für $C_{15}H_{16}O_3$:		Gefunden:
C_{15} = 180	73,77%,	73,98%,
H_{16} = 16	6,56%,	6,72%,
O_3 = 48	19,67%,	—
244	100,00%.	

Die Verbindung lässt sich ohne Zersetzung destillieren.

Unter einem Druck von:

325 mm siedet sie bei 300—303°, bei
100 mm „ 158°, „
80 mm „ 152°, „
60 mm „ 146°.

Die ausgeführten Krystallmessungen ergaben folgendes:

Krystallform: rhombisch, holoedrisch,

$a : b : c = 0{,}7199 : 1 : 1{,}3967.$

Beobachtete Formen: e = [001] ∞ P, p = [111] P und m = [110] ∞ P. Die farblosen Krystalle sind tafelförmig nach dem dritten Pinakoid [001] und bis zu 6 mm lang bezw. breit und 2 mm dick. Von den Randflächen herrschen diejenigen der Bipyramide [111] P regelmässig vor, während diejenigen des Prismas dritter Art [110] mehr zurücktreten oder auch wohl gänzlich fehlen.

	Beobachtet:	Berechnet:
m : m = [110] : [1$\bar{1}$0] =	71° 30′,	— —
p : c = [111] : [001] =	67° 18′,	— —
p : p = [111] : [1$\bar{1}$1] =	65° 9′,	65° 14′,
p : p = [111] : [111] =	96° 54′,	96° 58′,
p : m = [111] : [110] =	73° 9′,	72° 58½′.

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach dem dritten Pinakoid [001]. Die Auslöschungsrichtungen des Lichts auf dem dritten Pinakoid [001] halbieren den von den Pyramidenflächen gebildeten Winkel.

Analog den Versuchen, die Tahara[1] bei der Salicylsäure angestellt hatte, wurde die Darstellung eines Ketons der Oxynaphtoesäure aus dem Aethoxynaphtoesäureäthylester versucht. Tahara liess nach der Methode von Claisen[2] auf O-Methoxybenzoesäureäthylester Essigester und Natrium einwirken und bekam O-Methoxybenzoylessigester, durch Verseifen des Esters und Abspaltung von CO_2 und durch Ersatz der Methylgruppe durch H erhielt er das O-Oxyacetophenon $OH . C_6H_4COCH_3$.

---

[1]) B. B. 25, 1306. — [2]) B. B. 20, 651.

So sollte nun auch hier durch Einwirkung von Essigester und Natrium auf $C_{10}H_6 < \begin{matrix} O \cdot C_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$ entstehen

$C_{10}H_6 < \begin{matrix} O \cdot C_2H_5 \\ CO—CH_2—CO_2C_2H_5, \end{matrix}$ hieraus

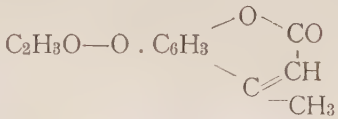
$C_{10}H_6 < \begin{matrix} O \cdot C_2H_5 \\ CO—CH_2—COOH, \end{matrix}$ dann weiter

$C_{10}H_6 < \begin{matrix} O \cdot C_2H_5 \\ CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ und schliesslich

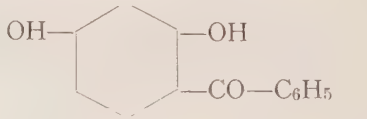
$C_{10}H_6 < \begin{matrix} OH \\ COCH_3. \end{matrix}$

Aus letzterer Verbindung musste nun nach Perkinscher Reaktion, wie sie Tahara[1] beim Resacetophenon ausgeführt hat, mit $NaC_2H_3O_2$ und $(C_2H_3O)_2O$ eine Ringbildung stattfinden und ein Pyronderivat entstehen.

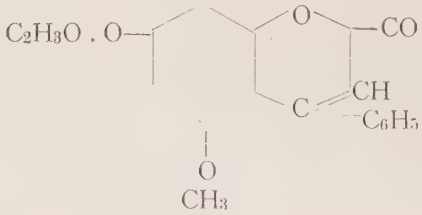
Tahara bekam aus $OH \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} OH \\ COCH_3 \end{matrix}$ mittelst Na-acetat und Essigsäureanhydrid:



Auf dieselbe Weise erhielten Ciamician[2] und Silber aus Monomethyl-benzoylphloroglucin =

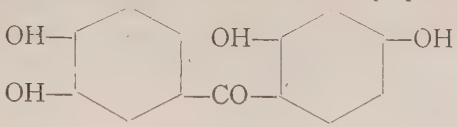


ein Pyronderivat =

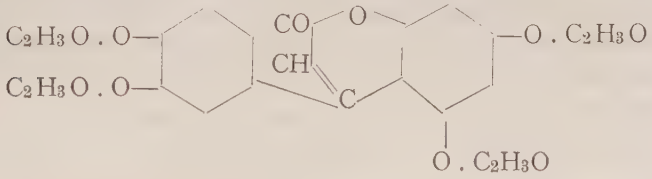


[1] B. B. 25, 1292. [2] B. B. 27, 1627.

Ein ähnliches Produkt erhielten sie bei der Einwirkung von Na-acetat und Essigsäureanhydrid auf Maclurin, den Farbstoff des Gelbholzes, das Protocatechyl-phloroglucin



OH; es sollte eigentlich ein Pentaacetylderivat geben, statt dessen entstand aber eine um 1 Mol. H_2O ärmere Verbindung



Der Aethoxynaphtoesäureäthylester gab nun weder mit Aceton noch mit Essigester durch Kondensation eine dem Tahara'schen Produkt entsprechende Verbindung, sei es dass als Kondensationsmittel Na. oder Na-alcoholat angewendet wurde. In allen Fällen wurde der Ester fast vollständig verseift zur

Aethoxynaphtoesäure,

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} O \cdot C_2H_5 \\ COOH, \end{matrix}$$

die auch sehr leicht erhalten wurde aus dem Aethoxyester durch kurzes Aufkochen eines Gemisches desselben mit alkoholischer Kalilauge und Fällen mit Salzsäure. Sie ist rein weiss und fällt aus Alkohol umkrystallisiert in dicken weissen Nadeln aus, die bei 124° unter CO_2-Abspaltung schmolzen; sie lösen sich leicht in allen Lösungsmitteln, wenig in Wasser, nicht in Ligroin. Mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung im Gegensatz zur Oxynaphtoesäure.

Das Calciumsalz fällt nach dem Versetzen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit $CaCl_2$-Lösung mit weisser Farbe aus und ist etwas löslich in Wasser.

Analyse:

0,1894 g Substanz lieferten 0,5010 g Kohlensäure,
„ 0,1004 g Wasser.

Ber. für $C_{13}H_{12}O_3$:		Gefunden:
$C_{13} = 156$	72,22%,	72,19%,
$H_{12} = 12$	5,56%,	5,88%.
$O_3 = 48$	22,22%,	—
216	100,00%.	

Da es sich leider gezeigt, dass auf die obige Weise die Darstellung eines Ketons in der Naphtalinreihe nicht möglich war, so wurden andere Versuche angestellt, um zum Ziele zu gelangen. Die allgemeine Methode, nach welcher durch Destillation von essigsaurem Kalk mit dem Kalksalz anderer Säuren Ketone erhalten werden, sollte sich zur Darstellung eines Ketons aus der Aethoxynaphtoesäure nicht bewähren. Man erhielt nicht das gewünschte Keton, sondern den Aethylester der Oxynaphtoesäure.

Es wurde daher versucht durch Einwirkung von PCl_5 auf Aethoxynaphtoesäure zunächst das Chlorid darzustellen und dieses durch Einwirkung von Toluol und $AlCl_3$ in ein Keton überzuführen; allein auch diese Erwartung sollte sich nicht erfüllen. Es entstand zwar das Chlorid der Säure, aber dasselbe war so unbeständig, dass es unmöglich war, es zu isolieren, es zerfiel sofort in HCl und in Aethoxynaphtoesäure zurück. Die Reaktion bei der Einwirkung von PCl_5 auf die Säure verlief normal unter kräftiger HCl-Entwickelung und unter Flüssigwerden des Reaktionsgemisches. Das durch die Reaktion entstandene $POCl_3$ wurde unter vermindertem Druck abdestilliert; nach dem Erkalten erstarrte die Masse, jedoch sehr schwierig.

Da die Isolierung des Chlorids nicht möglich war, wurde sofort nach Behandlung der Aethoxynaphtoesäure mit PCl_5 das Reaktionsgemisch nach Entfernung von $POCl_3$ mit Toluol am Rückflusskühler unter allmählicher Zugabe von $AlCl_3$ gekocht, eine Ketonbildung war jedoch nicht eingetreten.

Dass das Chlorid in der Reaktionsmasse vorhanden war,

wurde dadurch nachgewiesen, dass durch Schütteln der flüssigen Masse mit $(NH_4)_2CO_3$ das Amid der Aethoxynaphtoesäure entstand, das

Aethoxynaphtoesäureamid

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} O \,.\, C_2H_5 \\ CO \,.\, NH_2. \end{matrix}$$

Dieses Amid bildet sich ausser in der oben erwähnten Weise auch sehr leicht, wenn man Aethoxynaphtoesäureester mit alkoholischem Ammoniak im Rohr während 3—4 Stunden auf 170° erhitzt. Nach dem Erkalten war der Rohrinhalt zu einer weissen filzignadeligen Masse erstarrt; dieselbe wurde durch Absaugen von der anhaftenden Flüssigkeit getrennt und aus Alkohol umkrystallisiert, aus dem das Amid wieder in filzigen Nadeln erhalten wurde. Der Schmp. liegt bei 178°.

Analyse:

0,2140 g Substanz gaben 13,1 ccm feuchten Stickstoff bei 21,8° und 758,1 mm Druck.

Ber. für $C_{13}H_{13}O_2N$:			Gefunden:
C_{13}	= 156	72,56%,	—
H_{13}	= 13	6,04%,	—
N	= 14	6,52%,	6,88%,
O_2	= 32	14,88%,	—
	215	100,00%.	

In Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform, Toluol ist das Amid leicht löslich, weniger leicht dagegen in Aether, schwer in CS_2, unlöslich in Petroläther. Aus der Aethoxynaphtoesäure durch Abspaltung von $O \,.\, C_2H_5$ und Ersatz derselben Gruppe durch NH_2, eine Reaktion, wie sie bei anderen Verbindungen erfolgt ist, eine Amidonaphtoesäure darzustellen, war nicht möglich, trotzdem die Säure mit wässerigem NH_3 vom sp. G. 0,810 im Einschlussrohr auf 200° mehrere Stunden erhitzt wurde. Es hatte sich nur das Amid der Aethoxynaphtoesäure gebildet.

Ein diesem Säureamid analoge Verbindung ist das

Aethoxynaphtoesäureanilid

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} O \,.\, C_2H_5 \\ CO \,.\, NH \,.\, C_6H_5. \end{matrix}$$

Dasselbe wurde erhalten aus dem von Schoepff[1] bei der Einwirkung von Anilin auf Oxynaphtoesäure erhaltenen Oxynaphtoesäureanilid, indem letzteres in absolutem Alkohol mit der berechneten Menge Jodäthyl und Na-Alkoholat am Rückflusskühler bis zum Farbenwechsel des Schaumes gekocht wurde. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung hatte sich ein goldgelber Niederschlag abgeschieden, derselbe wurde abgesaugt uud aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so die Verbindung in schönen gelblich weissen Nadeln, deren Schmp. bei 156° lag. Ausser in Ligroin und Wasser ist das Aethoxynaphtoesäureanilid in allen Mitteln löslich.

Analyse:

0,3006 g Substanz gaben 13,6 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 758,5 mm Druck.

Ber. für $C_{19}H_{17}NO_2$:			Gefunden:
C_{19}	= 228	78,35%,	—
H_{17}	= 17	5,84%,	—
N	= 14	4,81%,	5,08%,
O_2	= 32	10,99%,	—
	291	100,00%.	

Durch Einwirkung von Anilin auf β-Oxynaphtoesäure hat Schoepff Anilidonaphtoesäure, daraus durch H_2O-Abspaltung das erste N-haltige ββ-ringförmige Naphtalinderivat, ββ-Phenonaphtacridon[2] erhalten. Zur Darstellung einiger ähnlicher ringförmigen Verbindungen habe ich ein Derivat des Anilins, das p-Anisidin, auf Oxynaphtoesäure einwirken lassen.

Einwirkung von p-Anisidin auf Oxynaphtoesäure.

Wie bei der Einwirkung von Anilin auf Oxynaphtoesäure entstanden auch hier drei Körper, je nachdem die

[1] B. B. 25, 2742, 2743. — [2] B. B. 26, 2589.

NH_2-Gruppe des Anisidins auf die Hydroxyl- oder Carboxylgruppe oder auf beide einwirkte. Es fanden sich in der Reaktionsmasse: 1. Methoxyanilidonaphtoesäure, 2. Oxynaphtoesäuremethoxyanilid, 3. Methoxyanilidonaphtoesäuremethoxyanilid. Die Reaktion verlief wie bei der Einwirkung von Anilin auf Oxynaphtoesäure unter H_2O-Abspaltung. 1 Mol. Oxynaphtoesäure und $1^1/_2$ Mol. p-Anisidin wurden miteinander innig gemischt, dann im Kolben 6—8 Stunden im Oelbade auf 200—205° erhitzt, das ist bei einer Temperatur, bei der die Masse geschmolzen und die Reaktion soeben eingeleitet wurde. Höher wurde nicht erhitzt, weil sonst die Oxynaphtoesäure leicht Kohlensäure abspaltet. Das Erhitzen geschah unter Rückfluss. Beim Erkalten erstarrte die Masse zu einem festen Krystallkuchen. Nach dem Zerschlagen des Kolbens wurde die Reaktionsmasse zerkleinert und mit verdünnter HCl mehrere Male im Dampfstrom ausgekocht, um unverändertes Anisidin zu entfernen, hierauf einige Male mit verdünnter Sodalösung, um die Methoxyanilidonaphtoesäure in Lösung zu bringen. Hierbei bleibt ein grünlich gefärbter Körper zurück, der das Methoxyanilidonaphtoesäuremethoxyanilid darstellt. Beim Filtrieren der heissen Sodalösung scheidet sich sofort und dann noch beim Erkalten derselben ein rötlich weisser Niederschlag aus, der sich als das Oxynaphtoesäuremethoxyanilid erwies. Die von diesem abfiltrierte gelb gefärbte Flüssigkeit giebt auf Zusatz einer Säure einen schönen gelben Niederschlag. Etwa noch vorhandene unveränderte Oxynapthoesäure kann man durch fraktionierte Fällung mit einer Säure leicht von der Methoxyanilidonaphtoesäure trennen. Es scheidet sich zunächst die gelbgefärbte Säure aus, dann nach weiterem Säurezusatz die weisse Oxynaphtoesäure.

Die Methoxyanilidonaphtoesäure krystallisiert aus Alkohol und Eisessig in schönen gelben Nadeln und schmilzt bei 240°; sie ist in allen Lösungsmitteln gut löslich. Zur Analyse wurde sie mehrere Male aus Eisessig umkrystallisiert und lieferte bei der Verbrennung folgende Werte:

0,1832 g Substanz lieferten 0,4939 g Kohlensäure,
„ 0,0863 g Wasser.

Ber. für $C_{18}H_{15}NO_3$:		Gefunden:
C_{18} = 216	73,72%,	73,52%,
H_{15} = 15	5,12%,	5,23%,
N = 14	4,78%,	4,98%,
O_3 = 48	16,38%,	—
293	100,00%.	

Die alkoholische Lösung der Säure giebt auf Zusatz von Eisenchlorid keine Färbung und lässt sich dadurch leicht von der Oxynaphtoesäure unterscheiden, die mit Eisenchlorid eine Blaufärbung giebt. In conc. H_2SO_4 löst sich die Säure mit roter Farbe auf und fällt in Wasser gegossen wieder rot aus.

Stellt man eine heisse Lösung der Säure in Sodalösung her, so krystallisiert beim Erkalten derselben das Natriumsalz in schönen langen gelben Nadeln, die bei 105° getrocknet und analysiert wurden.

0,2954 g Substanz ergaben 0,0688 g Na_2SO_4.

Ber. für $C_{18}H_{14}NO_3Na$:	Gefunden:
Na = 23	7,30%,	7,53%.

Die durch doppelte Umsetzung aus dem Natriumsalz erhaltenen übrigen Metallsalze waren alle mehr oder weniger stark gelb gefärbt, nur mit Eisenchlorid erhielt man einen ins Braungrün übergehenden Niederschlag.

Oxynaphtoesäuremethoxyanilid

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} OH \\ CO\,NH\,C_6H_4\,.\,OCH_3 \end{matrix}.$$

Der nach dem Filtrieren des aus dem Reaktionsgemisch von p-Anisidin und β-Naphtolcarbonsäure durch Sodalösung gewonnenen Auszuges sich absetzende rötlich weisse Niederschlag stellt das Methoxyanilid jener Säure dar. Dieses zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln aus. In Chloroform, Benzol, Aether ist es schwierig löslich, etswas leichter wird es von Eisessig auf-

genommen; aus Alkohol, in dem es auch schwer löslich ist, krystallisiert es beim Erkalten der heissen Lösung in schönen silberglänzenden Blättchen. Es schmilzt bei 230°. Die Analyse ergab folgende Werte.

Aus 0,2000 g Substanz wurden erhalten 9,0 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 741,0 mm Druck.

Ber. für $C_{18}H_{15}NO_3$:	Gefunden:
$N = 14$ 4,77%,	5,00%.

In Aetzalkalien ist es schwierig löslich, besser auf Zusatz von Alkohol; in Wasser ist es unlöslich, in heissem Wasser löst es sich jedoch nur bei Gegenwart von kohlensauren Alkalien. Beim Erkalten der Lösung fällt es sofort wieder aus.

Methoxyanilidonaphtoesäuremethoxyanilid

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3 \\ CONHC_6H_4 \cdot OCH_3. \end{matrix}$$

Der bei der Darstellung der Methoxyanilidonaphtoesäure als Nebenprodukt erhaltene grüne in Sodalösung unlösliche Körper erwies sich als das Methoxyanilid der oben beschriebenen Säure. Aus Alkohol und Eisessig mehrere Male umkrystallisiert und nach Behandeln der Lösungen mit Tierkohle erhielt man das Methoxyanilid in wohlausgebildeten grünlichen rhombischen Tafeln, die bei 150° schmolzen. Sie sind in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol leicht löslich. Bei der Analyse wurden aus 0,2000 g Substanz erhalten 13,0 ccm feuchten Stickstoff bei 746,3 mm Druck und 18,0°.

Ber. für $C_{25}H_{22}O_3N_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28$ 7,03%,	7,30%.

Erhitzt man Methoxyanilidonaphtoesäure mit p-Anisidin, so erhält man denselben Körper.

Wie man von der Anilidonaphtoesäure, in welcher die beiden Substituenten in benachbarter Stellung stehen, durch Kondensation mittelst wasserentziehender Mittel zum Phenonaphtacridon gelangte, so sollte nun auch bei der Methoxyanilidonaphtoesäure eine Kondensation erzielt werden im Sinne folgender Gleichung:

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH \cdot C_6H_4OCH_3 \\ COOH \end{matrix} = C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH \\ CO \end{matrix} > C_6H_3 \cdot OCH_3 + H_2O$$

und das Methoxyphenonaphtacridon entstehen.

Oxyphenonaphtacridon

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH \\ CO \end{matrix} > C_6H_3 \cdot OH.$$

Die Kondensation der Säure wurde vorgenommen mittelst $7^1/_2\,\%$iger HCl durch Erhitzen im Rohr bei einer Temperatur von 170^0 während 3—4 Stunden. Das Kondensationsprodukt war zusammengeschmolzen und bildete nach dem Erkalten des Rohres eine feste Masse, die sich dadurch leicht von den gebildeten Nebenprodukten trennen liess. Da sich dieselbe in Aetzalkalien löste, so konnte hier nicht das Methoxyphenonaphtacridon vorliegen, sondern es musste gleichzeitig eine Abspaltung der Methylgruppe angenommen werden. Da es nicht gelang, das neue Produkt in eine krystallisierte Form zu bringen, so wurde es zur Analyse zunächst mit HCl und Sodalösung behandelt, darauf in Alkali gelöst, mit HCl wieder ausgefällt, der Niederschlag dann solange gewaschen, bis das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr zeigte. Bei der Analyse erhielt man für Oxyphenonaphtacridon stimmende Zahlen.

I. 0,1896 g Substanz gaben 0,5438 g Kohlensäure,
„ 0,0760 g Wasser.

II. 0,2056 g Substanz lieferten 10,1 ccm feuchten Stickstoff bei $23{,}6^0$ und 758,6 mm Druck.

Ber. für $C_{17}H_{11}NO_2$:			Gefunden: I.	II.
C_{17}	= 204	78,17 %,	78,21 %,	—
H_{11}	= 11	4,21 %,	4,42 %,	—
N	= 14	5,36 %,	—	5,49 %.
O_2	= 32	12,26 %,	—	—
	261	100,00 %.		

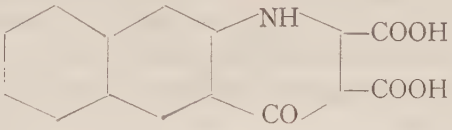
Die Ausbeute an Oxyphenonaphtacridon war gut, nur wenig Oxynaphtoesäure hatte sich zurückgebildet. Das Acridon löst sich in allen Lösungsmitteln sehr schwer unter grüner Fluorescenz. In kohlensauren Alkalien unlöslich,

löst es sich sofort in Aetzalkalien mit prachtvoll rot violetter Farbe, auf Zusatz einer Säure fällt es wieder aus mit dunkelroter Farbe, es schmilzt bei 275°.

Das Natriumsalz giebt durch doppelte Umsetzung mit $CaCl_2$, $MgSO_4$, $HgCl_2$, Alaun rote Niederschläge, mit Eisenchlorid einen violetten, mit Silbernitrat einen braunroten Niedershlag.

Oxydation des Oxyphenonaphtacridons.

Da die OH - Gruppe die Angreifbarkeit eines Benzolkerns durch Oxydationsmittel wesentlich befördert, so war die Möglichkeit vorhanden, dass bei der Oxydation des Oxyphenonaphtacridons folgende Verbindung:



entstehen würde, welche weiter durch Abspaltung von Kohlensäure in ein Derivat des bis jetzt noch nicht bekannten ββ-Naphtochinolins übergehen musste. Bei der Oxydation, die in der Kälte ausgeführt wurde, entstanden nun zwei Säuren, von denen die eine in Wasser löslich, die andere unlöslich war. Erstere gab beim Erhitzen mit HCl-Phenylhydrazin in wässeriger Lösung einen roten Niederschlag, was auf eine Glyoxylsäure schliessen lässt, worauf auch die Abspaltung von CO_2 bei der Destillation hinweist. Es entstanden dabei lange Nadeln, die bei 128° schmolzen, ein Körper, welchen das Anhydrid der Phtalsäure darstellt. Die andere wasserunlösliche und aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure fällbare gelbliche Säure ergab bei der Analyse Zahlen, die nicht für eine Dicarbonsäure von obiger Formel sprachen.

I. 0,1965 g Substanz gaben 0,4023 g Kohlensäure,
„ 0,0587 g Wasser;

II. 0,1899 g Substanz gaben 0,3907 g Kohlensäure,
„ 0,0593 g Wasser;

III. 0,2095 g Substanz gaben 10,0 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 762,2 mm Druck.

Berechnet			Gefunden:		
für $C_{15}H_9NO_5$			I.	II.	III.
C_{15} = 180	63,60%,		55,83%	56,10%	—
H_9 = 9	3,18%,		3,32%	3,47%	—
N = 14	4,95%,		—	—	5,41%.
O_5 = 80	28,27%,		—	—	—
283	100,00%.				

Bei einer Differenz im Kohlenstoffgehalt von 7% war eine Identifizierung dieser Säure mit der erwarteten Naphtooxychinolindicarbonsäure nicht möglich; es kann auch sein, dass diese Abweichung in einer Unreinheit der Säure zu suchen ist. Bei dem geringen mir zu Gebote stehenden Materiale war ich genötigt, von einer näheren Untersuchung derselben abzusehen. Bemerken will ich noch, dass sie in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, mit Ausnahme von Eisessig, aus dem sie beim Verdunsten desselben in pulverigem Zustande ausfiel. Der Schmelzpunkt war wegen der Dunkelfärbung schwer zu beobachten und schien bei 280° zu liegen.

Methoxyacridon

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH \\ CO \end{matrix} > C_6H_3 \cdot OCH_3.$$

Das Methoxyphenonaphtacridon erhält man durch Kochen der alkoholischen Lösung von Oxyphenonaphtacridon mit der berechneten Menge Na-Alkoholat und Jodmethyl während mehrerer Stunden. Die Methylverbindung unterscheidet sich äusserlich vom Oxyphenonaphtacridon nur wenig, sonst durch seine Unlöslichkeit in Alkalien. Es ist in Alkohol und Eisessig schwer löslich und schmilzt bei 175°. Die Analyse ergab folgendes Resultat.

0,1937 g Substanz lieferten 9,2 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 756,2 mm Druck.

Ber. für $C_{18}H_{13}NO_2$:		Gefunden:
N = 14	5,09%,	5,40%.

Acetoxyphenonaphtacridon

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH \\ CO \end{matrix} > C_6H_3 \,.\, OC_2H_3O.$$

Die Acetylverbindung wurde dargestellt durch gelindes Erhitzen von Oxyphenonaphtacridon mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat. Die neue Verbindung schied sich nach kurzer Zeit aus mit gelber Farbe, sie ist sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln, die Lösungen zeigen starke grüne Fluorescenz. Der Schmelzpunkt liegt bei 324°. In conc. Schwefelsäure ist sie löslich mit roter Farbe.

Analyse:

0,2383 g Substanz lieferten 10,6 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 752,1 mm Druck.

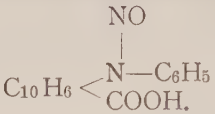
Ber. für $C_{19}H_{13}NO_3$:	Gefunden:
N = 14 4,62 %,	4,93 %.

Eine der beschriebenen Verbindungen des Oxyphenonaphtacridons entsprechende Amidoverbindung sollte man durch Einwirkung von Phenylendiamin auf Oxynaphtoesäure und darauffolgende H_2O - Abspaltung erhalten. Indessen trat beim Erhitzen eines Gemisches von Oxynaphtoesäure und m-Phenylendiamin eine energische CO_2-Abspaltung ein, sodass an die Bildung einer der Anilidonaphtoesäure entsprechenden Carbonsäure nicht zu denken war. Auch ergab die Reaktionsmasse bei der näheren Untersuchung nur schmierige Produkte. Es wurde daher ein anderer Weg eingeschlagen, um zu Aminderivaten zu gelangen. Da die Anilidonaphtoesäure eine Imidgruppe enthielt, war zu erwarten, dass sie eine Nitrosoverbindung bilden würde. Man hatte nun beobachtet,[1] dass eine Umlagerung der NO-Gruppe mit alkoholischer HCl in den Benzolkern leicht erfolgt, daher sollte nach der Vorschrift in der unten angegebenen Stelle in der Nitrosoanilidonaphtoesäure eine Umlagerung der NO - Gruppe in den Benzolkern vorgenommen und

[1] B. B. 19, 2991.

dann durch Reduktion derselben die Aminverbindung hergestellt werden. Die so in der That erhaltene Amidoanilidonaphtoesäure wurde dann durch Kondensation in das Amidophenonaphtacridon verwandelt.

Nitrosoanilidonaphtoesäure



β-Anilidonaphtoesäure[1] wurde in alkoholischer Lösung mit Aethylnitrit und der berechneten Menge HCl in der Kälte versetzt, die Lösung nahm eine rote Färbung an, die mit der Zeit immer dunkler wurde. Beim Verdunsten des Alkohols fiel dann die Nitrosoverbindung in kleinen rötlichen, würfelähnlichen Krystallen aus. Man erhält die Verbindung auch, wenn man die Anilidonaphtoesäure in Sodalösung löst, die berechnete Menge KNO_2 hinzufügt und das Gemisch unter Eiskühlung in die nötige Menge verd. HCl giesst. Der sich hierdurch bildende Niederschlag sieht zunächst goldgelb aus wie unveränderte Anilidonaphtoesäure, nimmt aber, sobald die salpetrige Säure aus KNO_2 freigeworden und die Einwirkung derselben begonnen, eine weisslich gelbe Farbe an. Man lässt den Kolben, der die Reaktionsmasse enthält, längere Zeit in der Eiskühlung stehen, bis die Reaktion sich vollzogen hat. Saugt man den Niederschlag ab und löst ihn in Alkohol, so erhält man beim Verdunsten desselben wieder die anfangs erwähnten rötlichen Krystalle, die sich bei 150° zersetzen. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung.

0,1752 g Substanz gaben 15,0 ccm feuchten Stickstoff bei 765 mm Druck und 17,5°.

Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_3$:	Gefunden:
$N_2 = 28$ 9,58 %,	10,0 %.

[1] B. B. 25, 2740.

Die Verbindung ist in Alkohol, Aether, Eisessig leicht löslich und zeigt die Liebermann'sche NO-Reaktion. Die Reduktion zu der Hydrazinverbindung, die mit Zinkstaub und Eisessig in alkoholischer Lösung vorgenommen wurde, gelang nicht; es wurde die Anilidonaphtoesäure regeneriert.

Zur Umlagerung der NO-Gruppe in den Benzolkern wurde die Substanz mit alkoholischer Salzsäure übergossen; während sie sonst in kaltem Alkohol ziemlich unlöslich ist, ging sie jetzt allmählich unter öfterem Umschütteln in Lösung. Die dunkelgefärbte Lösung wurde filtriert und mit Wasser versetzt, wodurch die neue Verbindung als dunkelroter Niederschlag ausfiel. Derselbe löste sich in allen Lösungsmitteln schwer ausser in Alkohol und Eisessig, konnte aber nicht im krystallisierten Zustande erhalten werden. Ein Schmp. wurde noch nicht bei 360° beobachtet.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen.

I. 0,1759 g Substanz lieferten 0,0748 g Wasser,
„ 0,4492 g Kohlensäure.

II. 0,1672 g Substanz gaben 14,6 ccm feuchten Stickstoff bei 17,0° und 745,7 mm Druck.

Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_3$:		Gefunden: I.	II.
N_2 = 28	9,59%,	—	9,92%.
C_{17} = 204	69,86%,	69,64%,	—
H_{12} = 12	4,11%,	4,38%,	—
O_3 = 48	16,44%,	—	—
292	100,00%.		

Die Liebermann'sche Nitroso-Reaktion gab dieses Produkt nicht; die Reduktion desselben führte zur

β-Amidoanilidonaphtoesäure

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH \,.\, C_6H_4NH_2 \\ COOH. \end{matrix}$$

Löst man die Nitrosoanilidonaphtoesäure

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH \,.\, C_6H_4NO \\ COOH \end{matrix}$$

in Alkohol, fügt Zinkstaub und Eisessig hinzu, so geht sie

in die Amidoverbindung über, schneller geht die Umwandlung beim Erwärmen vor sich. Mit Wasser wird aus der Lösung dann die Amidoanilidonaphtoesäure gefällt als grüner Niederschlag. Versetzt man die alkoholische Lösung der Nitrosoverbindung mit Zinn und Salzsäure, so scheidet sich beim Kochen ein bräunlicher Niederschlag ab, nach Behandeln desselben mit Alkalien und Neutralisieren der alkalischen Lösung mit Salzsäure erhält man ebenfalls einen grünen Niederschlag, der sich wie ersterer als Amidoanilidonaphtoesäure erwies.

Analysen:

I. 0,1760 g Substanz gaben 0,4713 g Kohlensäure,
„ 0,0826 g Wasser.

II. 0,1810 g Substanz gaben 16,6 ccm feuchten Stickstoff bei 20,0° und 748,9 mm Druck.

Ber. für $C_{17}H_{14}N_2O_2$:		Gefunden: I.	II.
C_{17} = 204	73,38 %,	73,03 %,	—
H_{14} = 14	5,04 %,	5,21 %,	—
N_2 = 28	10,07 %,	—	10,27 %.
O_2 = 32	11,51 %,	—	—
278	100,00 %.		

Die Säure ist in Benzol, Toluol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff schwer löslich, besser in Alkohol und Eisessig; wegen ihrer überwiegenden Säurenatur ist sie trotz der Amidogruppe in Säuren unlöslich. Sie schmilzt bei 185°.

Durch Kondensation und Wasserentziehung gelangt man zum

Amidophenonaphtacridon

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH \\ CO \end{matrix} > C_6H_3 \cdot NH_2.$$

2 g Amidoanilidonaphtoesäure wurden mit conc. HCl im Einschlussrohr 4 Stunden auf 140° erhitzt. Der Inhalt wurde nach dem Erkalten des Rohres mit Wasser herausgespült und filtriert, in dem Filtrat fiel dann nach dem Uebersättigen mit Alkali das Amidoacridon als rote Verbindung nieder. Es ist wie das Oxyphenonaphtacridon in

Alkohol, Eisessig, Benzol, Aether sehr schwer löslich und konnte auch wie dieses nicht in krystallisierte Form gebracht werden. Der Schmelzpunkt ist noch nicht bei 380° erreicht. Als Amidoverbindung ist es natürlich unlöslich in Alkalien und Ammoniak, löslich dagegen in Säuren mit schön roter Farbe.

I. 0,1963 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,5632 g CO_2,
„ 0,0862 g H_2O.
II. 0,1745 g Substanz gaben 17,0 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 753,4 mm Druck.

Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O$:		Gefunden: I.	II.
C_{17} = 204	78,46 %,	78,28 %,	—
H_{12} = 12	4,62 %,	4,88 %,	—
N_2 = 28	10,77 %,	—	10,98 %.
O = 16	6,15 %,	—	—
260	100,00 %.		

Wohin bei der Umlagerung der vorher beschriebenen Nitrosoanilidonaphtoesäure die NO-Gruppe wandert, ist nicht vorauszusehen, doch ist es wahrscheinlicher, dass sie in p-Stellung zur NH-Gruppe in den Benzolkern tritt, als dass sie in den Naphtalinkern eingreift, in dem keine freie p-Stellung vorhanden ist. Es war indessen auch denkbar, dass die NO-Gruppe die 1-Stellung des Naphtalinkerns einnimmt. Um darüber Aufschluss zu erhalten und die Konstitution des vorhergehenden Amidoacridons aufzuklären, versuchte ich auf folgende Weise zu einer im Naphtalinkern amidierten Anilidonaphtoesäure zu gelangen.

Diazobenzolsulfosäure wurde in sodaalkalischer Lösung mit Anilidonaphtoesäure kombiniert. Es fiel sofort das Natriumsalz der durch folgende Formel veranschaulichten Verbindung

$$SO_3Na—C_6H_4—N = N—C_{10}H_5{<}\begin{matrix}NHC_6H_5\\COONa\end{matrix}$$

mit dunkelroter Farbe aus; die Abscheidung wurde durch Aussalzen mit NaCl vervollständigt.

Die freie Säure wurde erhalten durch Versetzen der wässerigen Lösung dieses Farbstoffes mit Salzsäure; sie fiel

als hellrotes Pulver aus, das nach tüchtigem Auswaschen mit Wasser zur Analyse geeignet war.

0,1792 g Substanz gaben 15,0 ccm feuchten Stickstoff bei 16,5° und 752,8 mm Druck.

Ber. für $C_{23}H_{17}N_3O_5S$:	Gefunden:
$N_3 = 42$ 9,39 %,	9,58 %.

Sie schmilzt über 250° und ist schwer löslich in Wasser, Benzol, Toluol, Aether, Chloroform, leichter in Alkohol und Eisessig. Die so entstandene Verbindung sollte nun bei der reduzierenden Spaltung mittelst Sn und HCl in 1 - Amidoanilidonaphtoesäure übergehen.

An Stelle der gewünschten Säure war aber eine andere Verbindung entstanden, welche mit dem von O. N. Witt[1] aus Phenylnaphtylaminazobenzolsulfosäure durch Kochen mit Mineralsäuren erhaltenen Phenonaphtazin identisch war. Es ist wohl anzunehmen, dass in erster Phase die gewünschte Verbindung entstanden war; diese hat dann CO_2 abgespalten, wie das bei den Amidocarbonsäuren leicht eintritt, und das entstandene Phenylnaphtylendiamin hat dann das Azin gebildet. Dass in der That das Phenonaphtazin vorlag, wurde durch den Schmp., durch die Fähigkeit mit Säuren zwei Reihen Salze zu bilden und durch die Elementaranalyse erwiesen.

I. 0,1896 g Substanz lieferten 0,5794 g Kohlensäure,
„ 0,0762 g Wasser.

II. 0,1820 g Substanz lieferten 19,6 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 757,0 mm Druck.

Ber. für $C_{16}H_{10}N_2$:		Gefunden: I.	II.
$C_{16} = 192$	83,48 %,	83,34 %,	—
$H_{10} = 10$	4,35 %,	4,46 %,	—
$N_2 = 28$	12,17 %,	—	12,43 %.
230	100,00 %.		

Die Reaktion war demnach im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

[1] B. B. 20, 573.

$$SO_3Na—C_6H_4—N = N—C_{10}H_5<\begin{matrix}NHC_6H_5\\COONa\end{matrix} + SnCl_2 + 4\ HCl$$

$$= C_{10}H_6<\begin{matrix}N\\N\end{matrix}>C_6H_4 + CO_2 + 2\,NaCl + C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\end{matrix} + SnCl_4.$$

Ammoniak, Anilin und seine Homologen, und wie durch die vorhergehenden Versuche dargethan, auch Anisidin reagieren leicht mit der 2,3 Naphtolcarbonsäure unter Ersatz der OH-Gruppe durch NH_2 bezw. NHR. Phenylendiamin bewirkte dagegen in zu grosser Menge Abspaltung von Kohlensäure, als dass eine Verarbeitung des Reaktionsproduktes ratsam erschien. Es bot aber einiges Interesse, das Isomere des Phenylendiamins, nämlich das Phenylhydrazin, in seinem Verhalten zur Naphtolcarbonsäure zu studieren. Es wurde erwartet, dass bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Oxynaphtoesäure die der Anilidonaphtoesäure entsprechende Phenylhydrazido-naphtoesäure:

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}NH—NH—C_6H_5\\COOH\end{matrix}$$

entstehen würde. Diese konnte bei der Kondensation zu folgender Verbindung führen:

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>N—C_6H_5,$$

aus der man durch Zinkstaub-Destillation ein Dihydro-indazolderivat erwarten konnte. Der Verlauf der Reaktion war aber, wie im folgenden gezeigt wird, ein anderer. Es entstand eine Säure mit nur 1 N-Atom, deren Konstitution aufzuklären ich mich durch die nachstehenden beschriebenen Versuche bemühte.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf die 2,3-Naphtolcarbonsäure.

20 g Naphtolcarbonsäure wurden mit 20 g Phenylhydrazin ungefähr 6 Stunden am Rückflusskühler über freier Flamme gekocht, nach einiger Zeit bemerkte man eine Ausscheidung, und nach 6 Stunden war der ganze Kolbeninhalt dunkel, schwarz gefärbt. Der ebenfalls dunkelbraun bis schwarz gefärbte Niederschlag wurde abgesaugt und mit Alkohol ausgekocht; alles dunkel Gefärbte ging in den Al-

kohol über, zurückblieb ein gelber Körper, der sich in den meisten Lösungsmitteln als sehr schwer oder unlöslich erwies. In vielem Eisessig löste er sich nach langem Kochen, in der Kälte fielen dann kleine glänzende, gelbe Krystalle aus. Bei Wiederholung des Versuches zeigte es sich, dass man die Naphtolcarbonsäure mit der molekularen Menge Phenylhydrazin nur circa 20 Minuten zu erhitzen braucht, um denselben Körper zu erhalten. Die Reaktion beginnt bei 140^0 und verläuft dann unter Steigen des Thermometers auf $150—160^0$ von selbst weiter unter Flüssigwerden der ganzen Masse und unter heftiger NH_3-Entwickelung; auch Wasserabspaltung wurde beobachtet. Nach beendeter Reaktion erstarrte die Masse zu einem Krystallkuchen, aus der man nach öfterem Auskochen mit Alkohol die neue Verbindung erhielt. Da sie sich in Aetzalkalien, Ammoniak und Sodalösung löste, so erwies sie sich als eine Säure. Sie ist löslich in Alkohol, Amylalkohol, Nitrobenzol und krystallisiert aus diesen Lösungsmitteln in feinen gelbgrünen Nadeln, ihr Schmelzpunkt liegt bei 325^0.

Zur Analyse wurde die Substanz in das Natriumsalz übergeführt, die Säure daraus wieder abgeschieden und wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert.

I. 0,2071 g Substanz lieferten 0,5951 g Kohlensäure,
„ 0,0855 g Wasser.
II. 0,1786 g Substanz „ 0,5138 g Kohlensäure,
„ 0,0725 g Wasser.
III. 0,1858 g Substanz „ 0,5337 g Kohlensäure,
„ 0,0749 g Wasser.
IV. 0,2082 g Substanz gaben 10,8 ccm feuchten Stickstoff bei $24,2^0$ und 746,6 mm Druck.
V. 0,2073 g Substanz gaben 10,5 ccm feuchten Stickstoff bei 25^0 und 746,7 mm Druck.

Gefunden:	I.	II.	III.	IV.	V.
C	78,36 %,	78,45 %,	78,33 %,	—	—
H	4,58 %,	4,51 %,	4,47 %,	—	—
N	—	—	—	5,66 %	5,49 %.

$C_{17}H_{11}NO_2$:

C_{17}	= 204	78,16 %,
H_{11}	= 11	4,22 %,
N	= 14	5,36 %,
O_2	= 32	12,26 %.
	261	100,00 %.

Aus den Zahlen lässt sich die Formel $C_{17}H_{11}NO_2$ ableiten. Die Entstehung der neuen Verbindung wäre dann so zu erklären, dass 1 Mol. Naphtolcarbonsäure und 1 Mol. Phenylhydrazin sich unter Austritt von 1 Mol. H_2O und NH_3 vereinigt haben.

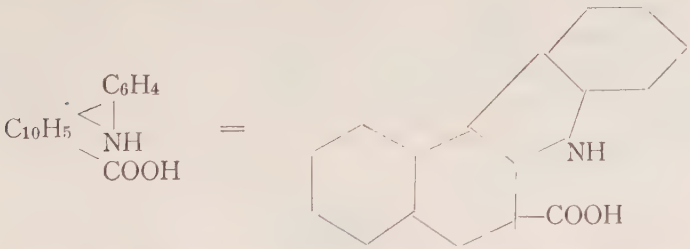
$$C_{11}H_8O_3 + C_6H_8N_2 = C_{17}H_{16}N_2O_3,$$

Naphtolcarbonsäure Phenylhydrazin

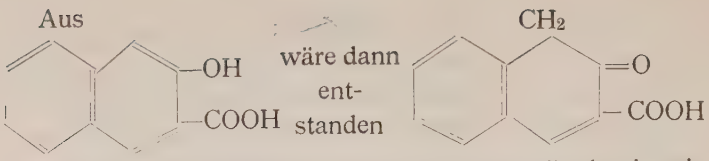
$$C_{17}H_{16}N_2O_3 = C_{17}H_{11}NO_2 + NH_3 + H_2O.$$

Die neue Verbindung ist in verdünnter Sodalösung leicht löslich und fällt auf Zusatz von Säure wieder aus, demnach ist in ihr eine unveränderte COOH-Gruppe anzunehmen. Man gelangt so zu der Formel: $C_{16}H_{10}N.COOH$. Es fragte sich nun, welche Konstitution der Komplex $C_{16}H_{10}N$ hat.

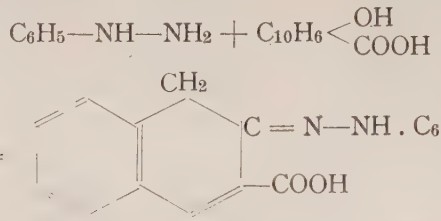
Der Umstand, dass die Säure mit Diazobenzolsulfosäure einen Farbstoff lieferte, deutete auf das Vorhandensein einer Imidgruppe hin. Zieht man dies in Erwägung und ferner, dass bei ihrer Entstehung NH_3 und H_2O entweicht, so kann unter Zugrundelegung der durch die Analyse gefundenen Zahlen der neuen Säure nur folgende mögliche Konstitution gegeben werden:



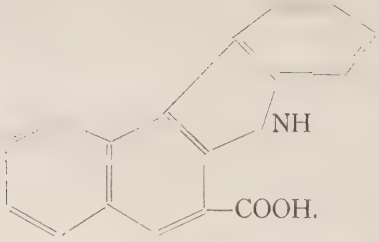
Man kann annehmen, dass die Oxynaphtoesäure nicht als Phenol, sondern als Keton reagiert hätte, es wäre zu dem Ende nur die Umlagerung eines H-Atoms erforderlich unter Umwandlung einer doppelten in eine einfache Bindung:



Auf letztere Verbindung hätte dann Phenylhydrazin wie auf andere Ketone reagiert, gleichzeitig ist hier aber eine Umlagerung eingetreten, wie sie die Hydrazone nach E. Fischer häufig unter Abspaltung von NH_3 erleiden. Analog diesen Reaktionen wäre dann hier bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf Oxynaphtoesäure die Bildung eines Zwischenproduktes anzunehmen.



Letztere Verbindung hat sich dann unter Abspaltung von NH_3 umgelagert zu:



Gemäss dieser Konstitution wäre die Verbindung als eine 2,1-Phenylnaphtyl-carbazol-3-carbonsäure anzusprechen, und alle Reaktionen, die mit derselben vorgenommen wurden, lassen sich mit dieser Konstitution vereinigen. Der

Aethylester

wurde dargestellt durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in ein Gemisch von absolutem Alkohol und der Säure;

letztere ist in Alkohol etwas schwer löslich und ging auch während der Esterifizierung nicht vollständig in Lösung. Nachdem circa 10 Stunden HCl eingeleitet war, wurde filtriert, der Rückstand mit Sodalösung behandelt, hierbei ging nicht alles in Lösung, es hatte sich daher ein Teil in den Ester umgewandelt. Derselbe wurde aus Eisessig umkrystallisiert und in schönen gelben filzigen Nadeln erhalten. Die Analyse ergab die verlangten Zahlen.

0,1942 g Substanz gaben 0,5607 g Kohlensäure,
„ 0,0943 g Wasser.

Ber. für $C_{19}H_{15}NO_2$:		Gefunden:
C_{19} = 228	78,89 %,	78,74 %,
H_{15} = 15	5,19 %,	5,39 %.
N = 14	4,85 %,	—
O_2 = 32	11,07 %,	—
289	100,00 %.	

Im Gegensatz zur Säure ist der Ester leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Aether, Benzol, Essigäther.

Dass die Säure nur ein einfaches Molecül besass, wurde durch eine am Ester vorgenommene Moleculargewichtsbestimmung erwiesen, es wurde gefunden 270 anstatt 289, wie für den Ester berechnet. Löst man die Säure in heisser Sodalösung, so krystallisiert beim Erkalten der Lösung das Natriumsalz der Säure in schönen silberglänzenden Blättchen aus, die beim Trocknen im Trockenschrank glänzend gelb werden. Das Barium-, Magnesium- und Calciumsalz sind gelb gefärbt und in Wasser schwerer löslich als das Natriumsalz. Bei der Analyse des bei 110° getrockneten Ba-Salzes wurden aus 0,1800 g Substanz erhalten 0,0633 g $BaSO_4$.

Ber. für $(C_{17}H_{10}NO_2)_2Ba$:		Gefunden:
Ba = 137	20,87 %,	20,67 %,

bei der des Mg-Salzes wurden aus
0,2176 g Substanz erhalten 0,0168 g MgO.

Ber. für $(C_{17}H_{10}NO_2)Mg$:		Gefunden:
Mg = 24	4,41 %,	4,63 %.

Die Salze wurden erhalten durch Versetzen der wässerigen Lösung des Natriumsalzes mit $BaCl_2$-, $CaCl_2$- und $MgSO_4$-Lösung. Die Abscheidung der Säure aus dem Natriumsalz findet schon mit Kohlensäure statt.

Kocht man die Säure mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat, so geht zunächst alles in Lösung, nach kurzer Zeit aber scheidet sich ein dunkelgelber krystallinischer Körper ab, der abgesaugt, gut ausgewaschen und auf Thon getrocknet, sich als unlöslich in allen Lösungsmitteln, auch in Säuren und Alkalien erwies, nur von alkoholischem Phenol wurde er aufgenommen. Wasser schied ihn wieder aus; er schmilzt noch nicht bei 360°. Kocht man die Säure nur mit Essigsäureanhydrid, so fällt nach mehrstündigem Kochen nichts aus; erst auf Zusatz von entwässertem Natriumacetat fällt die neue Verbindung.

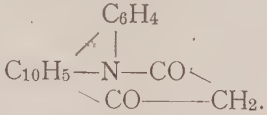
Die Analyse ergab 4% C zuviel für Einführung einer Acetylgruppe und 6% für Einführung von zwei Acetylgruppen, jedoch stimmende Zahlen, wenn man annimmt, dass eine Acetylgruppe eingeführt wurde unter gleichzeitigem Austritt von 1 Mol. Wasser.

I. 0,1795 g Substanz gaben 0,0662 g Wasser,
„ 0,5262 g Kohlensäure.
II. 0,1734 g Substanz gaben 0,0619 g Wasser,
„ 0,5101 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{19}H_{11}NO_2$:		Gefunden:	I.	II.	III.
C_{19} = 228	80,00%,		79,95%,	80,23%,	—
H_{11} = 11	3,86%,		4,10%,	3,96%,	—
N = 14	4,91%,		—	—	4,81%,
O_2 = 32	11,23%,		—	—	—
285	100,00%.				

Aus den Zahlen der Analyse lässt sich berechnen die Formel $C_{19}H_{11}NO_2$. Die Entstehung dieser Verbindung ist nur zu erklären durch die Annahme, dass neben der Acetylierung noch eine H_2O - Abspaltung stattgefunden hat. Eine Acetylgruppe konnte auch durch Abspaltung derselben und Ueberführung in Essigäther nicht nachgewiesen werden. Da die Verbindung in Alkalien unlöslich ist, so kann nur

die Carboxylgruppe einen Teil des ausgetretenen Wassers geliefert haben, vielleicht ist eine durch folgende Formel veranschaulichte Ringbildung eingetreten:



Eine Nitrosoverbindung lieferte die Säure nicht.

Destillation der Verbindung $C_{17}H_{11}NO_2$ über Zinkstaub.

Die vorher beschriebene Säure zeigte einen sehr beständigen Charakter, denn weder conc. HCl beim Erhitzen auf 200° noch die Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure, Zinkstaub und Eisessig konnten eine Veränderung derselben herbeiführen; erst die Destillation über Zinkstaub sollte dieselbe bewirken. Die Destillation wurde so ausgeführt, dass 1 g Substanz mit 30 g im H-Strom ausgeglühtem Zinkstaub innig gemengt in einem kurzen zu einer Spitze ausgezogenen Glasrohre im Wasserstoffstrom erhitzt wurde. Als Destillat setzte sich vorn am Rohr eine braune durchsichtige harzige Masse ab. Nach mehreren Destillationen wurden die einzelnen Destillate vereinigt und in Benzol gelöst. Die Lösung wurde filtriert und zeigte schöne blaue Fluorescenz, nach dem Verdunsten des Benzols blieb ein rein weisser Körper zurück. Derselbe ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Eisessig, schwerer in Petroläther, aus dem er in zu Sternen angeordneten Nadeln krystallisiert, er schmilzt bei 120°. Alle Lösungen fluorescieren blau. Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

I. 0,1710 g Substanz gaben 0,5201 g Kohlensäure,
„ 0,0803 g Wasser.

II. 0,1799 g Substanz gaben 10,7 ccm feuchten Stickstoff bei 20,5° und 770 mm Druck.

III. 0,1786 g Substanz gaben 0,5806 g Kohlensäure,
„ 0,0847 g Wasser.

Ber. für $C_{16}H_{11}N$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{16} = 192	88,48 %,	88,27 %,	—	88,67 %.
H_{11} = 11	5,07 %,	5,22 %.	—	5,27 %.
N = 14	6,45 %,	—	6,83 %.	—
217	100,00 %.			

Das Destillat ist nach den sich aus den Analysen ergebenden Zahlen aus der Säure durch Abspaltung von CO_2 entstanden, daher auch seine Unlöslichkeit in Alkalien. Ein in Kalklösung erzeugter Niederschlag bewies die Abspaltung von Kohlensäure bei der Zinkstaubdestillation.

Wenn wir die obige Formel für die Konstitution der Säure annehmen, so ist diese neue Verbindung als 2,1-Phenylnaphtylcarbazol $C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}$ zu betrachten. Die Lösung in conc. H_2SO_4 wurde auf Zusatz von $NaNO_2$ grün, mit Pikrinsäure entstand eine aus Benzol in langen roten Nadeln krystallisierende Verbindung. Das Destillat gab die Carbazolreaktion, d. h. ein mit der Lösung desselben getränkter Fichtenspahn wurde in HCl-Gas violett gefärbt. Die

Nitrosoverbindung

wurde erhalten, indem man das Destillat in wenig Alkohol löste, Aethylnitrit und Salzsäure der Lösung zugab. Nach kurzer Zeit fiel die Nitrosoverbindung mit gelber Farbe aus, sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Chloroform, Toluol, schwerer in Ligroin, woraus sie in schönen gelben kleinen Nadeln krystallisiert, sie schmilzt bei 132°. Die Analyse lieferte das erwartete Resultat.

0,1648 g Substanz gaben 16,9 ccm feuchten Stickstoff bei 26° und 768,6 mm Druck.

Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O$:		Gefunden:
N_2 = 28	11,38 %.	11,56 %.

Die Verbindung zeigte die Liebermann'sche Nitrosoreaktion, in conc. Schwefelsäure löste sie sich mit grüner Farbe. Die

Acetylverbindung

wurde dargestellt durch Kochen der Base mit der 6fachen Menge Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat. Nach einiger Zeit hatte sich ein gallertartiger Niederschlag gebildet. Es wurde noch eine Stunde erhitzt, dann alles in Wasser gegossen, die Acetylverbindung schied sich nun vollends aus. Sie wurde aus Alkohol, in dem sie schwerer löslich ist als die Base, umkrystallisiert und in feinen, durchschimmernden, silberglänzenden Blättchen erhalten, die bei 142° schmolzen und bei der Analyse folgende Zahlen lieferten.

I. 0,1769 g Substanz gaben 8,8 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 768,7 mm Druck.

II. 0,1625 g Substanz gaben 0,4957 g Kohlensäure,
„ 0,0761 g Wasser.

Ber. für $C_{18}H_{13}NO$:			Gefunden:	I.	II.
C_{18} =	216	83,40%,		—	83,19%
H_{13} =	13	5,02%,		—	5,20%
N =	14	5,40%,		5,66%	—
O =	16	6,18%,		—	—
	259	100,00%.			

Zur Darstellung der

Benzoylverbindung

wurde die Base mit etwas mehr als 1 Mol. Benzoylchlorid kurze Zeit erhitzt. Die Lösung färbte sich grün. Nach dem Eingiessen derselben in Wasser fiel ein grüner schleimiger Niederschlag, der nach längerer Zeit erstarrte. Es war die neue Benzoylverbindung. Sie wurde in Alkohol gelöst und zur Entfärbung derselben die Lösung mit Tierkohle behandelt, beim Verdunsten des Alkohols fiel die Verbindung in weissen feinen Nädelchen. Sie schmolz bei 170° und gab bei der Verbrennung die erwarteten Zahlen.

0,1752 g Substanz gaben 0,0788 g Wasser,
„ 0,5507 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{23}H_{15}NO$:			Gefunden:
C_{23}	= 276	85,98 %,	85,73 %,
H_{15}	= 15	4,67 %,	5,00 %.
N	= 14	4,36 %,	—
O	= 16	4,99 %,	—
	321	100,00 %.	

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig.

Weitere Versuche, die angenommene Konstitution der Verbindung $C_{17}H_{11}NO_2$ zu stützen, hatten kein Resultat. Die Oxydation der Säure in alkalischer Lösung mit $KMnO_4$ lieferte neben Phtalsäure, aus deren Entstehung kein Schluss zu ziehen ist, eine wasserunlösliche gelbe Säure, die in zu geringer Menge entstand, so dass von einer näheren Untersuchung abgesehen wurde.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom April 1894 bis Februar 1895 im technologischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinem hochgeehrten Lehrer Herrn Dr. M. Schoepff, dem damaligen Assistenten im technologischen Institut, für seine mir jeder Zeit in zuvorkommendster Weise gewährte Unterstützung, sowie dem Direktor des technologischen Instituts Herrn Geheimrat Prof. Dr. Wichelhaus für sein freundliches Entgegenkommen meinen innigsten Dank auszusprechen.